


**COPOLYMER AND ANTIFOULING TREATING AGENT CONTAINING THE SAME**

**Patent number:** JP10212325  
**Publication date:** 1998-08-11  
**Inventor:** YAMANA MASAYUKI; YAMAMOTO IKUO; OTSUKI NORITO; FUKUDA TERUYUKI  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08F220/36; C08F220/26; C08F220/38; C08F230/02; C08F230/08; C08F290/06; D06M15/576  
- **european:** C08F20/36; C08F220/22; C08F220/36  
**Application number:** JP19970015116 19970129  
**Priority number(s):** JP19970015116 19970129

Also published as:

 US6284853 (B1)

Report a data error here

**Abstract of JP10212325**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a copolymer which has an improved durability in cleaning while retaining good water- oil-repellent properties by incorporating fluoroalkyl groups, urea or urethane bonds, and functional groups selected from among carboxyl, carboxylic anhydride, epoxy, phosphate, alkoxysilane, and imino groups into the same. **SOLUTION:** In addition to this copolymer (A), a compsn. comprising copolymer A and an acrylic copolymer (B) having no fluorine atom can be obtd. An antifouling treating agent contg. polymer A alone (a) (i) or a mixture (a) (ii) thereof with polymer B and a solvent (b) can also be obtd. Copolymer A has urethane or ureido bonds and is obtd. from a fluoroalkyl monomer (I), a monomer (II) having no fluorine atom, at least one urethane or ureido bond, and at least one carbon-carbon double bond, and another functional monomer (III).

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212325

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 220/36

C 0 8 F 220/36

220/26

220/26

220/38

220/38

230/02

230/02

230/08

230/08

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-15116

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月29日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 山名 雅之

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 山本 育男

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体およびそれを含む防汚加工剤

(57) 【要約】

【課題】 良好な撥水撥油性を維持したまま、クリーニング時の耐久性を向上させた共重合体を提供する。

【解決手段】 (i) フルオロアルキル基、(ii) ウレタンまたはウレア結合、ならびに (iii) カルボキシル基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基および塩素原子からなる群から選択された官能基を有する共重合体、および該共重合体を有効成分として含有する防汚加工剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) フルオロアルキル基、(ii) ウレタンまたはウレア結合、ならびに(iii) カルボキシル基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基および塩素原子からなる群から選択された官能基を有する共重合体。

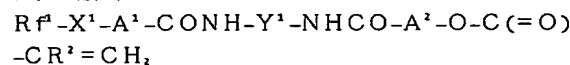
【請求項2】 (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有する単量体から誘導される構成単位、(II) フッ素を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導される構成単位、ならびに(III) カルボキシル基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基およびそのブロック体および塩素原子からなる群から選択された官能基を有し、かつ、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導される構成単位からなる請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】 構成単位(I)~(III)に加えて、(IV) フッ素を含まない単量体から誘導される構成単位を有する請求項2に記載の共重合体。

【請求項4】 構成単位(I)を形成する単量体は、一般式：



【式中、 $R^f$ は3~20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、 $R^1$ は1~20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $-CON(R^2)-R^1$ -基、 $-SO_2N(R^2)R^1$ -基または $-CH_2CH(OR^2)CH_2$ -基(但し、 $R^2$ は1~10個の炭素原子をもつ低級アルキル基、 $R^1$ は1~10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $R^2$ は水素原子または1~10個の炭素原子をもつアシル基である。)、 $R^1$ は水素原子またはメチル基である。]または、一般式：



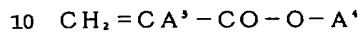
【式中、 $R^f$ は炭素数4~16個のフルオロアルキル基であり、 $X^1$ は $-R^6$ -、 $-CON(R^3)-R^4$ -、または $-SO_2N(R^3)-R^4$ -であり、 $R^6$ はアルキレン基、 $R^3$ は水素原子、または低級アルキル基、 $R^4$ はアルキレン基であり、 $A^1$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R^3)-$ であり、 $R^3$ は水素原子または低級アルキル基であり、 $Y^1$ は芳香族または脂環族ジイソシアネートからイソシアネートを除いた残基であり、 $A^2$ は2~9個の炭素原子を有しかつ1つ以上の酸素原子を含むことができる2価の有機基であり、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を表す。]で示されるものである請求項2に記載の共重合体。

【請求項5】 構成単位(II)を形成する単量体が、

(II-A) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、

(II-B) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する化合物、および(II-C) 1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物を反応させることによって得られる単量体である請求項2に記載の共重合体。

【請求項6】 構成単位(III)を形成する単量体は、塩化ビニルまたは一般式：



【式中、 $A^3$ は水素原子またはアルキル基または $-CH_2COOH$ 基、 $A^4$ は、水素原子、 $-A^5-X^2$ (但し、 $A^5$ は直接結合またはアルキレン基、 $X^2$ は、カルボキシル基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、アミノ基、ジカルボン酸の1つのカルボキシル基から1つの水素を除いた残基である。)、スルホン酸基、イソシアネート基または $-CH_2-C(OA^5)H-CH_2-CI$

( $A^5$ は水素原子またはアシル基である。)、 $A^3$ と $A^4$ は一体となってカルボン酸無水物を形成してもよい。]で表される化合物である請求項2に記載の共重合体。

【請求項7】 構成単位(IV)を形成する単量体が一般式：

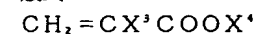


【式中、 $A^7$ は水素原子またはメチル基、 $A^8$ は $C_nH_{2n+1}$ ( $n=1\sim30$ )で示されるアルキル基]で表わされるアクリレート類および/または塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ビニルアクリルエーテル、イソブレンである請求項3に記載の共重合体。

【請求項8】 共重合体に対して、構成単位(I)の量が5~90重量%、構成単位(II)の量が5~80重量%、構成単位(III)の量が1~70重量%、構成単位(IV)の量が0~50重量%である請求項1~7のいずれかに記載の共重合体。

【請求項9】 (A) 請求項1~8のいずれかに記載の共重合体、および(B) フッ素を含まないアクリル系共重合体からなる組成物。

【請求項10】 共重合体(B)は、少なくとも2種のフッ素を含まない(メタ)アクリル系単量体から誘導され、フッ素を含まない(メタ)アクリル系単量体は、一般式：



【式中、 $X^3$ は水素原子またはメチル基、 $X^4$ は直鎖または分岐 $C_nH_{2n+1}$ 基( $n=1\sim5$ )である。]で示されるものである請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 (A) 請求項1~8のいずれかに記載の共重合体、および要すれば存在する(B) フッ素を含まないアクリル系共重合体、ならびに溶媒を含んでなる防汚加工剤。

【請求項12】 溶液、エマルションまたはエアゾール

の形態である請求項11に記載の防汚加工剤。

【請求項13】 請求項11に記載の防汚加工剤で被処理物を処理する方法。

【請求項14】 請求項11に記載の防汚加工剤で処理された繊維製品。

【請求項15】 請求項11に記載の防汚加工剤で処理されたカーペット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、共重合体、該共重合体を含む組成物、および該共重合体を有効成分として含有する防汚加工剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、繊維製品(例えば、カーペット)に撥水性、撥油性および防汚性を付与するために、種々の防汚加工剤が提案されている。特公昭63-17109号公報、特公平3-55515号公報、特公平3-55516号公報には、ウレタン化合物と特定ブレンダー共重合体とからなる防汚加工剤が、撥水性、撥油性および防汚性を付与することが開示されている。しかし、これらの共重合体ではクリーニング後の撥水性、撥油性および防汚性が不十分である。米国特許第5149754号明細書は、カルボキシル基またはカルボン酸無水物基を有する単量体を含んでなる防汚剤を開示している。しかし、この組成物は、クリーニング後の十分な撥水性、撥油性を付与できない。以上に記したように、これまでに種々の撥水撥油剤が提案されているが、クリーニング前後で良好な撥水性、撥油性および防汚性を維持しているものはなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、良好な撥水撥油性を維持したまま、クリーニング時の良好な耐久性を与える共重合体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(i)フルオロアルキル基、(ii)ウレタンまたはウレア結合、ならびに(iii)カルボキシル基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基および塩素原子からなる群から選択された官能基を有する共重合体(A)を提供する。本発明は、前記共重合体(A)、および(B)フッ素を含まないアクリル系共重合体からなる組成物をも提供する。本発明は、(a)(i)共重合体(A)の単独または(ii)共重合体(A)と共重合体(B)の混合物、および(b)溶媒を含んでなる防汚加工剤をも提供する。

【0005】 本発明の共重合体(A)は、(I)ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有する単量体、(II)フッ素を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素

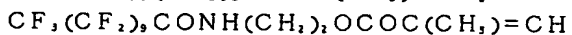
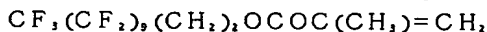
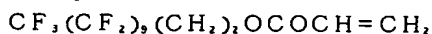
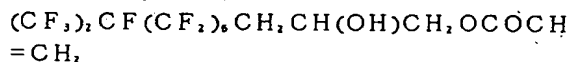
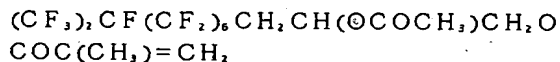
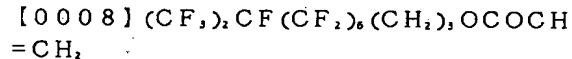
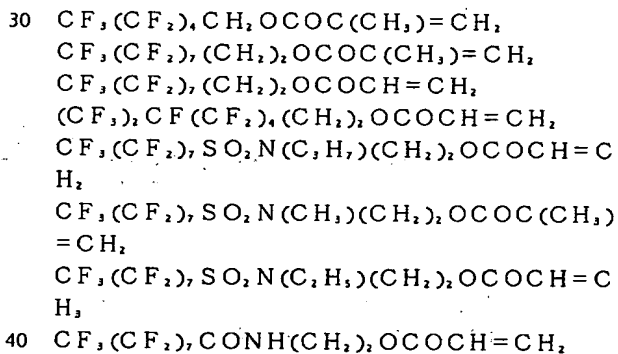
—炭素二重結合を1つ有する単量体、ならびに(III)カルボキシル基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基およびそのブロック体、および塩素原子からなる群から選択された官能基を有し、かつ、炭素—炭素二重結合を有する単量体を共重合させることによって得ることができる。単量体(I)および単量体(II)は、(a)フルオロアルキル基、(b)ウレタン結合またはウレア結合、および(c)炭素—炭素二重結合を有する単一の単量体であってもよい。

【0006】 単量体(I)におけるフルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。フルオロアルキル基を有する単量体(I)は、炭素数3〜21のフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートであってよい。単量体(I)は、一般式：

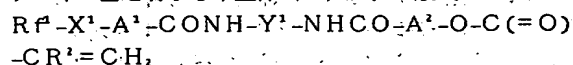


【式中、Rfは3〜20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、R<sup>1</sup>は1〜20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、—CON(R<sup>3</sup>)—R<sup>4</sup>—基、—SO<sub>2</sub>N(R<sup>3</sup>)R<sup>4</sup>—基または—CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>3</sup>)CH<sub>2</sub>—基(但し、R<sup>3</sup>は1〜10個の炭素原子をもつアルキル基、R<sup>4</sup>は1〜10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R<sup>3</sup>は水素原子または1〜10個の炭素原子をもつアシル基である。)、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基である。】で示される化合物であってよい。

【0007】 フルオロアルキル基を有する単量体(I)の例は、次のとおりである。



【0009】ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する単体(Ⅰ)は、一般式：



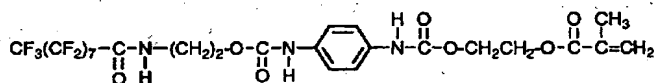
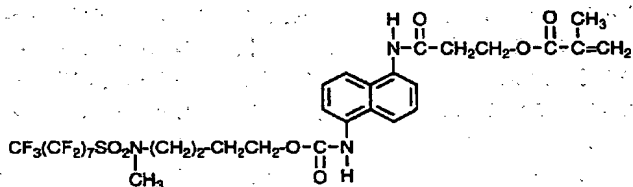
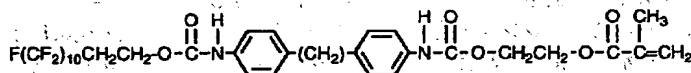
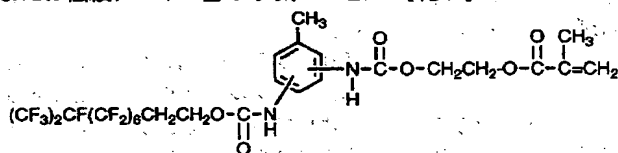
〔式中、 $R^1$ は炭素数4～16個のフルオロアルキル基であり、 $X^1$ は $-R^3-$ 、 $-CON(R^3)-R^3-$ 、または $-SO_2N(R^3)-R^3-$ であり、 $R^3$ はアルキレン基、 $R^2$ は水素原子、または低級アルキル基、 $R^4$ はアルキレン基であり、 $A^1$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R^4)-$ であり、 $R^4$ は水素原子または低級アルキル基であり、

\*  $Y^1$ は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、 $A^2$ は2～9個の炭素原子を有しかつ1つ以上の酸素原子を含むことができる2価の有機基であり、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を表す。〕で示されるものであってよい。

【0010】ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する単体(Ⅰ)の具体例は、次のとおりである。

【0011】

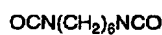
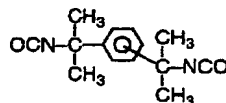
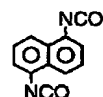
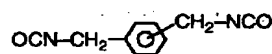
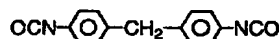
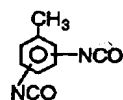
〔化1〕



【0012】フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単体(Ⅱ)は、(A)少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、(B)1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、および(C)1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物を反応させることによって得られたものであってよい。化合物(A)の例は、以下のとおりである。

【0013】

〔化2〕

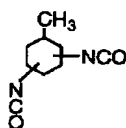
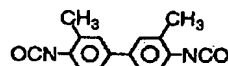
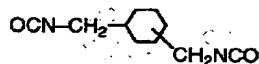
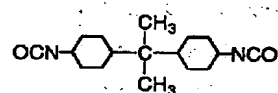
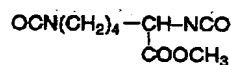
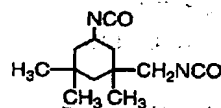
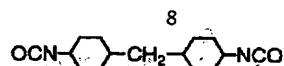


【0014】

【化3】

(5)

特開平10-212325



10

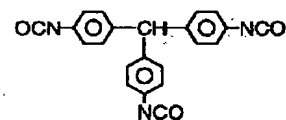
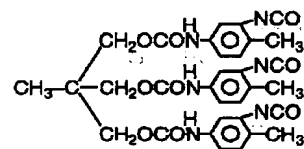
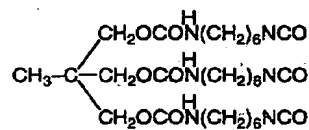
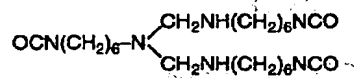
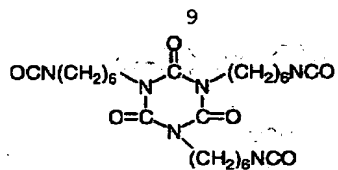
20

30 【0015】化合物(A)は好ましくはジイソシアネートである。しかし、トリイソシアネートおよびポリイソシアネートも反応に使用できる。たとえば、ジイソシアネートの3量体、ポリメリックMDI(ジフェニルメタジイソシアネート)、更には、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の多価アルコールとジイソシアネートのアダクト体も反応に使用できる。

【0016】トリイソシアネートおよびポリイソシアネートの例は、以下のとおりである。

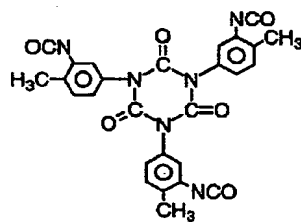
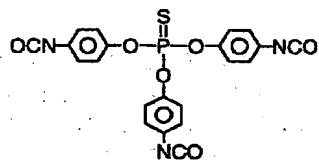
40 【0017】

【化4】



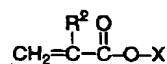
【0018】

【化5】



【0019】化合物(B)は、例えば、式：

【化6】

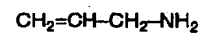
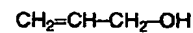
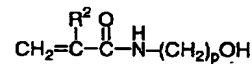


【化7】

(6)

特開平10-212325

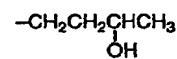
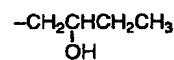
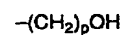
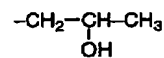
10



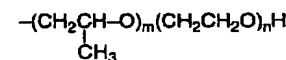
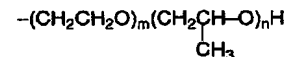
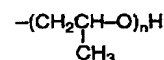
で示される化合物であってよい。

【0020】式中、R<sup>2</sup> は水素原子またはメチル基である。Xは次の通りである。

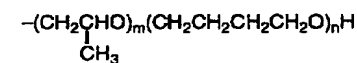
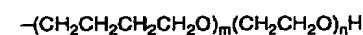
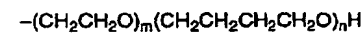
10 【化8】



20



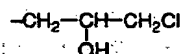
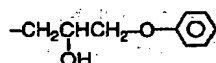
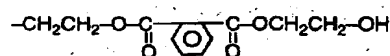
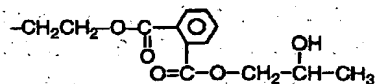
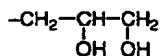
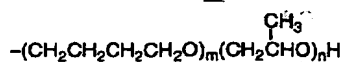
30



【0021】

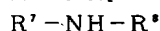
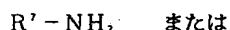
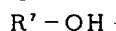
40 【化9】

11



〔式中、mおよびnは、1～300の数である。〕

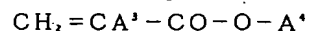
【0022】化合物(C)は、式：



〔式中、R'およびR''は、同一または異なって、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>のアルキル基を表わし、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよい。〕で示される化合物である。好ましいR'基およびR''基は、C<sub>1</sub>H<sub>17</sub>、C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、シクロヘキシルである。

【0023】化合物(C)の例は、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアミン、ステアリルアミンである。化合物(A)がジイソシアネートの時、化合物(A)1モルに対し、化合物(B)1モルおよび化合物(C)1モルを反応させることによって、化合物(A)がトリイソシアネートの時、化合物(A)1モルに対し、化合物(B)1モルおよび化合物(C)2モルで反応させることによって、単量体(II)が得られる。構成単位(I)および構成単位(II)の両方は、2種の単量体ではなく、単独の単量体から誘導されてもよい。

【0024】構成単位(III)を形成する単量体は、塩化ビニル(CH<sub>2</sub>=CHCl)または一般式：



〔式中、A'は水素原子またはアルキル基または-CH<sub>2</sub>-COOH基、A''は、水素原子、-A'-X' (但し、A'は直接結合またはアルキレン基、X'は、カルボキシル基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、ジカ

(7)

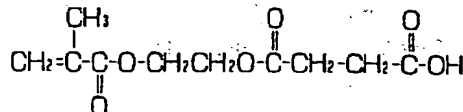
特開平10-212325

12

ルボン酸の1つのカルボキシル基から1つの水素を除いた残基である。)または-CH<sub>2</sub>-C(OA')H-CH<sub>2</sub>-C1 (A'は水素原子またはアシル基である。)、A'とA''は一体となってカルボン酸無水物を形成してもよい。〕で表される化合物であってよい。例えば、単量体(III)は、(メタ)アクリレート化合物であってよい。【0025】単量体(III)の具体例は次のとおりである。

【化10】

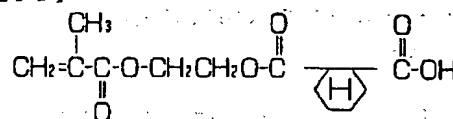
10



(商品名ライトエステルHO-MS (共栄社化学株式会社製))

【化11】

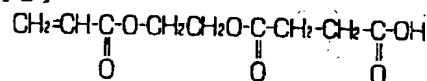
20



(商品名ライトエステルHO-HH (共栄社化学株式会社製))

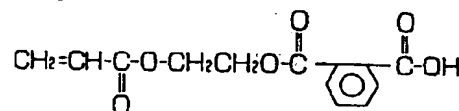
【0026】

【化12】



30 (商品名ライトエステルHOA-MS (共栄社化学株式会社製))

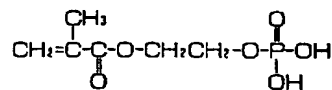
【化13】



(商品名ライトエステルHOA-MPL (共栄社化学株式会社製))

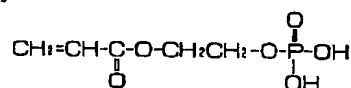
【0027】

40 【化14】



(商品名ライトエステルPM (共栄社化学株式会社製))

【化15】



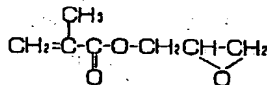


13

(商品名ライトエステルPA (共栄社化学株式会社製))

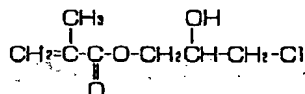
【0028】

【化16】



(商品名ライトエステルG (共栄社化学株式会社製))

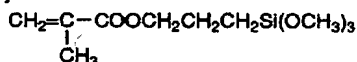
【化17】



(商品名ライトエステルCL (共栄社化学株式会社製))

【0029】

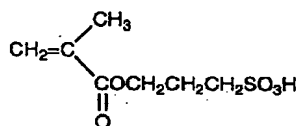
【化18】



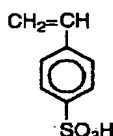
(商品名SZ6030 (東レ・ダウコーニングシリコン株式会社製))

【0030】

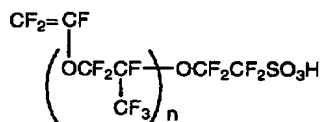
【化19】



【化20】



【化21】



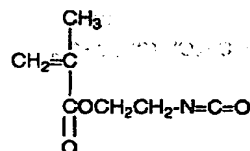
(n=1~20)

(スルホン酸含有モノマー)

【0031】

【化22】

14



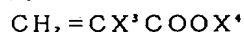
(イソシアネート基含有モノマー)

【0032】本発明においては、単量体(I)~(II I)に加えて、他の共重合可能な単量体を使用してもよい。他の共重合可能な単量体は、(IV)フッ素を含まない単量体であってよい。他の共重合可能な単量体は、(メタ)アクリル酸エステルであってよい。(メタ)アクリル酸エステルの例は、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ポリ(オキシアルキレン)(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、ポリシロキサンを有する(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートである。

【0033】他の共重合可能な単量体の追加的な例は、エチレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、無水マレイン酸、N-ビニルカルバゾール、アクリロニトリルである。

【0034】共重合体(A)の重量平均分子量は、2000~1000000であることが好ましい。共重合体(A)に対して、構成単位(I)の量が5~90重量%、より好ましくは50~80重量%、構成単位(II)の量が5~80重量%、より好ましくは10~60重量%、構成単位(III)の量が1~50重量%、より好ましくは5~40重量%、構成単位(IV)の量が0~50重量%、より好ましくは0.1~30重量%であることが好ましい。

【0035】共重合体(B)は、少なくとも2種のフッ素を含まない(メタ)アクリル系単量体によって構成される。フッ素を含まない(メタ)アクリル系単量体は、一般式:



[式中、X'は水素原子またはメチル基、X'は直鎖または分岐C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>基(n=1~5)である。]で示されるものであることが好ましい。共重合体(B)はメチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)共重合体であってよい。

【0036】共重合体(B)の重量平均分子量は、10

00~1000000、特に100000~200000であることが好ましい。メチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)共重合体である共重合体(B)に対して、MMAの量が40~90重量%、より好ましくは75~85重量%、EMAの量が5~40重量%、より好ましくは15~25重量%であることが好ましい。

【0037】共重合体(A)および共重合体(B)からなる組成物において、共重合体(B)の量は、共重合体(A)100重量部に対して、0~100重量部であってよい。

【0038】共重合体(A)および(B)は、溶液重合、乳化重合または懸濁重合によって製造できる。特に乳化重合が好ましい。共重合体は、有機溶媒中での溶液重合によって製造できる。有機溶媒の例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールなどのアルコール類、パークロリエチレン、トリクレン、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)などのハロゲン化炭化水素、オクタン、石油、トルエン、キシレンなどの炭化水素、ジブロビレングリコール、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、トリブロビレングリコールモノメチルエーテル、ポリブロビレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ブロビレングリコール、エチレングリコールである。

【0039】好ましい有機溶媒は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどである。本発明の共重合体は、水性乳濁液中で製造することもできる。単量体を、水、乳化剤、要すれば有機溶媒を用いて乳化重合する。これらの混合物を高圧乳化機等であらかじめ乳化させてから重合してもよい。乳化剤としては、アニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種界面活性剤を使用することができる。

【0040】アニオン界面活性剤の例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ココイルサルコシンナトリウム、ナトリウムN-ココイルメチルタウリン、ポリオキシエチレンヤシアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ジエーテルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、パーフ

ルオロアルキルカルボン酸塩(商品名ユニダインDS-101,102(ダイキン工業(株)製))などである。

【0041】カチオン界面活性剤の例は、ジアルキル(C<sub>12</sub>~C<sub>22</sub>)ジメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)ジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、牛脂アルキルブロビレンジアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)トリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ビフェニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、テトラデシルメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキル(C<sub>12</sub>~C<sub>22</sub>)ベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンラウリルモノメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、疎水基としてシロキサン基を有するシリコン系カチオン界面活性剤、疎水基としてフルオロアルキル基を有するフッ素系カチオン界面活性剤(商品名:ユニダインDS-202(ダイキン工業(株)製))などである。

【0042】ノニオン界面活性剤の例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシブロビレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンポリオキシブロビレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコンオイル(商品名:SH3746、SH3748、SH3749、SH3771(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製))、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-401、DS-403(ダイキン工業(株)製))、フルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-406(ダイキン工業

(株)製)、パーフルオロアルキルオリゴマー(商品名:ユニダインDS-451(ダイキン工業(株)))などである。

【0043】乳化重合で使用する有機溶媒の例は、溶液重合で使用する有機溶媒と同様のものである。重合においては、重合を開始するために、重合開始剤、γ線のような電離性放射線などを使用する。重合開始剤の例は、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などである。有機過酸化物の例は、*tert*-ブチルパーオキシビバレート、ベンゾイルパーオキシaid、ラウロイルパーオキシaid、ジ-*tert*-ブチルパーオキシaid、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートである。アゾ化合物の例は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)である。

【0044】共重合体(すなわち、共重合体(A)単独、あるいは共重合体(A)と共重合体(B)の混合物)は処理剤として使用できる。処理剤は、撥水撥油剤、特に防汚加工剤であってよい。処理剤は共重合体および溶媒を含有する。溶媒は、水、アルコール(例えば、アルカノール)、ケトン、エステル、エーテル(例えばグリコールエーテル)またはこれらの混合物であってよい。処理剤の溶媒と重合時の溶媒は異なったものであってもよい。処理剤の溶媒と重合時の溶媒が異なるものである場合に、処理剤とする前に、重合溶媒を(蒸発などにより)除去する。

【0045】本発明の処理剤は、常法に従って乳濁液、溶剤溶液などの任意の形態に調製される。例えば、前記したような乳化重合法によって水性乳濁液型組成物が調製され、又、溶液重合によって溶剤溶液型組成物が調製される。

【0046】別個に調製した共重合体(A)を含む液と共重合体(B)を含む液を混合し、要すれば、媒体(例えば、水または有機溶剤)を添加することによって、防汚加工剤が得られる。

【0047】本発明の防汚加工剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該防汚加工剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、カーペット生地あるいはカーペット糸あるいは原綿に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の防汚加工剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における共重合体の濃度は0.05~10重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液におけ\*

\* 共重合体の濃度は0.1~5重量%であってよい。ステインブロッカーを併用してもよい。ステインブロッカーを使用する場合には、アニオン性またはノニオン性乳化剤を使用することが好ましい。

【0048】本発明の防汚加工剤で処理される物品は繊維製品であることが好ましく、特にカーペットであることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。本発明の加工剤は、洗剤溶液、ブラッシング(機械的)に対する抵抗性に優れるので、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

【0049】繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってよい。本発明の防汚加工剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を防汚加工剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを防汚加工剤で処理してもよい。本発明の防汚加工剤で処理され得る被処理物は、繊維製品の他、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石棉、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびブラスターなどを挙げることができる。

【0050】

【実施例】実施例および比較例について具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものではない。部は特記しない限り重量部を表わす。実施例および比較例で得られた防汚加工剤は次のように評価した。実施例および比較例で得られたポリマー溶液をそれぞれ水で希釈し固形分3%の液を調製して処理液とする。この処理液をナイロン製ループバイルカーペット生地(未バックング品)に処理量100g/m<sup>2</sup>となるようにスプレー塗布し、130℃で7分間加熱乾燥する。クリーニング試験前後で撥水性、撥油性、防汚性の評価を行う。

【0051】実施例および比較例中に示す撥水性および撥油性については次の様な尺度で示してある。撥水性はJISL-1092のスプレー法による撥水性No.(下記第1表参照)をもって表わす。撥油性は、下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、1滴(径約5mm)置き、30秒間保持するか否かをもって撥油性No.として表してある(AATCC TM118-1966)。

【0052】

【表1】

撥水性No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの

19

20

- 70 表面に湿潤を示すもの  
 50 表面全体に湿潤を示すもの  
 0 表裏面が完全に湿潤を示すもの

【0053】

\* \* 【表2】

撥油性	試験溶液	表面張力 dyne/cm <sup>2</sup> 5℃
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.3
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/ ヌジオール65混合溶液	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1に及ばないもの	

【0054】防汚試験はJIS L 1023-1992 ※染させる。  
 に準じて行った。先ずJIS L 1023-1992に 【0055】  
 準じて表3に示す組成のドライソイルでカーペットを汚※ 【表3】

成分	質量比(%)
ビートモス	40
ポルトランドセメント(JIS R 5210)	17
はくとう土 (JIS K 8746)	17
けいそう土 (JIS K 8330)	17
カーボンブラック (JIS K 5107)	0.1
フェライト用酸化鉄(III)(JIS K 1462)	0.15
ヌジオール	8.75

【0056】その後、表面の余剰ドライソイルを電気掃  
 除機で吸引してから色彩色差計による表面の明度を測定  
 し、次式によって汚染率を算出してドライソイル防汚性  
 の評価とする。

$$\text{汚染率(\%)} = [(L_o - L) / L_o] \times 100$$

(ただし、 $L_o$ :汚染前の明度、 $L$ :汚染後の明度)

【0057】クリーニング試験はJIS-L-1023  
 -1992の方法に準じて行い、クリーニング前後で撥  
 水撥油性および防汚性について評価した。

【0058】ウレタン結合を有する単量体の製造を製造  
 例1に示す。

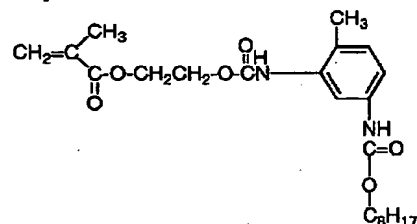
#### 製造例1 (生成物U1の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラ  
 スコで、2,4-トリレンジイソシアネート348gをメチ  
 ルイソブチルケトン(MIBK)348gに溶解し、窒  
 素バージ、攪拌をしながら80℃とする。80℃となっ  
 た時、ジブチルスズラウレート2滴を加えると同時に、  
 2-エチルヘキシルアルコール260gの滴下を始め、  
 2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒ  
 ドロキシエチルメタクリレート260gを2時間かけて  
 ゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに80℃のまま2  
 時間攪拌を続けた。その後、減圧でMIBKを留去し、  
 淡黄色透明の粘性液体868gが得られた。IRにより  
 -NCO基が完全に消失していることを確認し、<sup>1</sup>H-

NMR、<sup>13</sup>C-NMRにより-OHの消失、ウレタン結  
 合の生成および2重結合の存在の確認を行った。この生  
 成物をU1とする。

30 【0059】生成物U1の化学式は次のとおりであると  
 考えられる：

【化23】



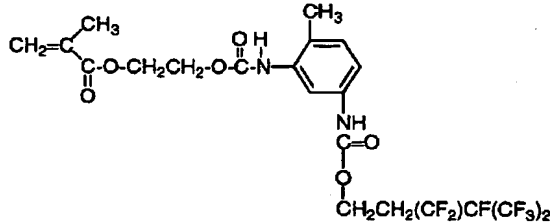
#### 【0060】製造例2 (生成物U2の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラ  
 スコで、2,4-トリレンジイソシアネート174gを  
 MIBK300gに溶解させて、窒素バージ、攪拌をし  
 ながら80℃とする。80℃となった時、ジブチルス  
 ズラウレート2滴を加えると同時に、2-(パーフルオ  
 ー7-メチルオクチル)エタノール514gの滴下を始  
 め、2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2  
 -ヒドロキシエチルメタクリレート130gを2時間か  
 けてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに80℃のま

ま2時間撹拌を続けた。その後、減圧でMIBKを留去し、粘性液体818gが得られた。IRにより、NCO基が完全に消失していることを確認し、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により-OHの消失、ウレタン結合の生成および二重結合の存在の確認を行った。この生成物をU2とする。

【0061】生成物U2の化学式は次のとおりであると考えられる。

【化24】

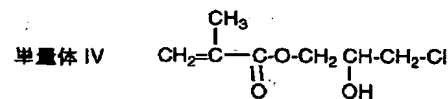
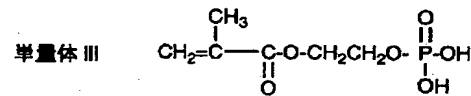
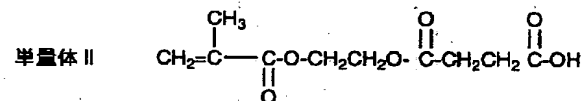
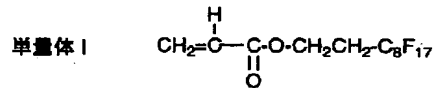


### \*【0062】製造例3

撹拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに、表4に示す単量体I（フッ素アクリレート）36g、および製造例1で合成したU1（ウレタン結合含有モノマー）18g、表4に示す単量体II（官能基含有モノマー）6gを仕込み、MIBK240gに溶解させて、撹拌、窒素バージをしながら80℃とした。窒素バージ開始1時間後、内温が80℃であることを確認し、AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）1.2gを添加し、重合を開始した。重合時間8時間後、単量体Iが99%反応したことを、ガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度20%の液体を得た。この固形分は、GPC（ゲルパーミュエーションクロマトグラフ）測定の結果、重量平均分子量30000（ポリスチレン換算）であった。

【0063】

【表4】



### 【0064】製造例4および5

フッ素アクリレート（表4に示す単量体I）とウレタン結合含有モノマー（製造例1で合成したU1）および官能基含有モノマー（表4に示す単量体III、IV）を表5 ※

※に示した組み合わせで製造例3と同様の方法で重合した。

【0065】

【表5】

表5

製造例 No.	A フッ素含有モノマー	B ウレタン結合含有モノマー	C 官能基含有モノマー	重量比率 A/B/C	分子量
3	I	U1	II	60/30/10	30000
4	I	U1	III	60/30/10	30000
5	I	U1	IV	60/30/10	30000

### 【0066】製造例6～8

製造例2で合成したフルオロアルキル基とウレタン結合を有するメタクリレートであるU2を用いて、表6に示

した組み合わせで製造例3と同様の方法で重合した。

【0067】

【表6】

表6

製造例	A	B	重量比率 A/B	分子量
	フッ素、カルボ結合 含有モノマー	官能基 含有モノマー		
6	U2	II	90/10	30000
7	U2	III	90/10	30000
8	U2	IV	90/10	30000

## 【0068】比較製造例1

表4に示す単量体I（フッ素アクリレート）36g、および製造例1で合成したU1（ウレタン結合含有モノマー）24gとを、製造例3と同様の方法で重合した。

（表7参照）

## 【0069】比較製造例2

10\*表4に示す単量体I（フッ素アクリレート）54g、および表4に示す単量体II（官能基含有モノマー）6gとを、製造例3と同様の方法で重合した。（表7参照）

【0070】

【表7】

\*

表7

比較 製造例	A	B	C	重量比率 A/B/C	分子量
	フッ素含有 モノマー	カルボ結合 含有モノマー	官能基含有 モノマー		
1	I	U1	—	60/40/0	30000
2	I	—	II	90/0/10	30000

## 【0071】比較製造例3

製造例2で合成したフルオロアルキル基とウレタン結合を有するメタクリレートであるU2の60gを製造例3※

※と同様の方法で重合した。（表8参照）

【0072】

【表8】

表8

比較 製造例	A	B	重量比率 A/B	分子量
	フッ素、カルボ結合 含有モノマー	官能基 含有モノマー		
3	U2	—	100/0	30000

## 【0073】実施例1～6および比較例1～3

製造例3～8および比較製造例1～3で得た溶液を前述のように処理液として、クリーニング試験前後で撥水性、撥油性、防汚性の評価を行った。結果を表9に示

す。

【0074】

【表9】

実施例	製造例	クリーニング前			クリーニング後		
		撥水性	撥油性	防汚性	撥水性	撥油性	防汚性
1	3	60	5	18	60	5	16
2	4	60	5	18	60	5	18
3	5	60	5	18	60	5	18
4	6	60	5	18	60	5	18
5	7	60	5	18	60	5	18
6	8	60	5	18	60	5	18
比較例	比較製造例						
1	1	60	4	18	10	2	35
2	2	60	4	25	10	2	35
3	3	60	4	18	10	2	35

【0075】

\*能を示し、クリーニングを行ってもその性能は維持され

【発明の効果】本発明の共重合体は、良好な撥水撥油性\*

る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C08F 290/06

D06M 15/576

識別記号

FI

C08F 290/06

D06M 15/576

(72)発明者 大槻 範人

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 福田 晃之

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**